



Deutsche Kl.: 39 b - 22/06

Nummer: 1 202 982  
 Aktenzeichen: W 20426 IV c/39 b  
Anmeldetag: 11. Januar 1957  
Auslegetag: 14. Oktober 1965

# AUSLEGESCHRIFT

## 1202 982

**1**

Ein Nachteil wäßriger Dispersionen aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylacetats, insbesondere solcher, die mit den üblichen Mengen Weichmacher versetzt sind, ist ihre ungenügende Froststabilität; d. h., solche Dispersionen gefrieren beim Stehen in der Kälte und sind nach dem Auftauen nicht mehr oder nur schlecht zu verwenden. Die Froststabilität der Dispersionen bzw. der damit hergestellten Produkte, wie Holzkleber und Farbpasten, ist aber im Winter von größter Bedeutung.

Es ist bereits bekannt, den alkalisch eingestellten Dispersionen zwischen 5 und 100% in Wasser lösliche organische Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, Ketone oder Ester mit 4 und weniger C-Atomen zuzusetzen; abgesehen davon, daß derart hohe Lösungsmittelmengen in wäßrigen Dispersionen unerwünscht und wirtschaftlich oft nicht tragbar sind, ist die Wirksamkeit besonders bei weichmacherhaltigen Dispersionen häufig nicht gegeben. Ferner wurde bei weichmacherhaltigen Polyvinylacetatdispersionen, die bereits von der Polymerisation her als Emulgator ein hochmolekulares, organisches hydrophiles Kolloid enthalten sollen, auch noch der Zusatz wasserlöslicher, synthetischer oberflächenaktiver Mittel in einer Menge von 20 bis 75% des Weichmachers vorgeschlagen. Auch hier ist der Zusatz sehr hoch; da ferner diese Mittel — es handelt sich um seifenähnliche Emulgatoren — sehr stark schäumen, wirkt sich dieser Zusatz bei der Verarbeitung nachteilig aus.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen besitzen nicht die oben geschilderten Nachteile. Es handelt sich dabei um wäßrige, gegebenenfalls Weichmacher enthaltende, froststabile Dispersionen aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylacetats, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, an nach der Polymerisation oder nach mindestens 50%igem Umsatz des Monomeren zugesetztem kolloidal wasserlöslichem Polyvinylalkohol, der teilacetyliert oder teilacetaliert ist oder ein Verseifungsprodukt von Mischpolymerisaten eines Vinylesters mit hydrophoben, schwerverseifbaren Monomeren darstellt, wobei der Anteil an hydrophilen Gruppen 30 bis 90% und der Anteil an hydrophoben Gruppen 70 bis 10% beträgt.

Die Wirksamkeit der Zusätze kann noch gesteigert werden, wenn die Dispersionen auf einen pH-Wert über 5, vorzugsweise zwischen 5 und 7, eingestellt sind und/oder zusätzlich eine geringe Menge, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsprozent, eines wasserlöslichen Alkohols enthalten.

Froststabile, wäßrige Dispersionen aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylacetats

**Anmelder:**

Wacker-Chemie G. m. b. H.,  
München 22, Prinzregentenstr. 20

**Als Erfinder benannt:**

Dr. Eduard Bergmeister,  
Dr. Joseph Heckmaier, Burghausen (Obb.) --

**2**

Da die Zusätze sehr niedrig gehalten werden können, sind sie wirtschaftlich durchaus tragbar. Auch werden die sonstigen Eigenschaften der Dispersion praktisch nicht verändert; es tritt z. B. weder ein unerwünschtes Schäumen noch eine Geruchsbelaßigung bei der Verarbeitung auf.

Als teilacetylierte Polyvinylalkohole kommen teilacetylierte Polyvinylalkohole mit 15 bis 50% Vinylacetatgruppen (VZ. 100 bis 300 mg KOH/g) in Frage.

Als Beispiele für teilacetalierte Polyvinylalkohole seien solche mit 10 bis 20% Vinylbutyralgruppen, wobei noch Acetylreste im Molekül enthalten sein können, genannt.

Als Beispiele für einen Polyvinylalkohol, der ein Verseifungsprodukt von Mischpolymerisaten eines Vinylesters mit hydrophoben, schwerverseifbaren Monomeren darstellt, sei ein Produkt aus 90% Vinylalkohol- und 10% Vinylchlorid- oder 10% Acrylsäurebutylester-Gruppen genannt.

Die Einstellung des pH-Werts kann erfolgen durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösungen oder organischen Basen, wie Triäthanolamin, Guanidin und Pyridinbasen.

Als wasserlösliche Alkohole werden einwertige Alkohole, wie Methanol, Athanol, Propanol, t-Butanol, oder mehrwertige Alkohole, wie Athylenglykol, Hexylenglykol und Glycerin, verwendet.

Besonders froststabil sind Dispersionen, die mit Polyvinylalkoholderivaten als Emulgator hergestellt worden sind. Es war deshalb überraschend, daß ein nachträglicher geringer Zusatz desselben Stoffs einen derartigen Effekt hervorruft. Setzt man z. B. einer bestimmten Polyvinylacetatdispersion, die 5 Gewichtsprozent von der Polymerisation herrührenden

teilacetylierten Polyvinylalkohol als Emulgator enthält. 10 Gewichtsprozent Dibutylphthalat als Weichmacher zu, so ist die Dispersion frostinstabil; enthält aber eine gleich hergestellte Dispersion, die nur 3 Gewichtsprozent von der Polymerisation herührenden teilacetylierten Polyvinylalkohol als Emulgator enthält. 10 Gewichtsprozent Weichmacher zusätzlich z. B. 0,5 Gewichtsprozent nach der Polymerisation zugesetzten, gleichen teilacetylierten Polyvinylalkohol, so ist die Dispersion völlig froststabil, obwohl insgesamt nur 3,5 Gewichtsprozent teilacetylierter Polyvinylalkohol vorhanden sind.

Wie oben betont, erfolgt der Zusatz nachträglich, d. h. in allgemeinen nach Fertigstellung der Dispersion und, sofern ein Weichmacher zugesetzt wird, vor, während oder nach dem Einröhren des Weichmachers. Es ist aber auch möglich, den Zusatz des Kolloids mit dem gleichen Effekt noch während der Polymerisation zu machen; die Polymerisation muß aber bei Beginn des Kolloidzulaufs mindestens bis zu 50%igem, vorzugsweise bis zu 80%igem Umsatz des Monomeren fortgeschritten sein.

Die erfundungsgemäßen Dispersionen können zusätzlich übliche Füllstoffe und Farbstoffe enthalten.

Auch hat es sich gezeigt, daß Trockenpulver, hergestellt z. B. durch Zerstäubungstrocknung der erfundungsgemäßen Dispersionen, nach dem Redispergieren mit Wasser — auch nach Zusatz von Weichmachern — eine bessere Froststabilität besitzen. Abgesehen davon, lassen sich derartige Dispersionen besser verdünnen und die daraus hergestellten Trockenpulver leichter und vollständiger redispergieren.

Die redispergierbaren Pulver und deren Herstellung gehören nicht zum Gegenstand dieser Erfindung.

Die Froststabilität wurde durch 16stündiges Ausfrieren einer Probe bei -20°C geprüft. Nach dem Wiederaufstauen wurde die Dispersion durchgeführt und auf Koagulate untersucht. Eine gute froststabile Dispersion soll dreimaliges Ausfrieren ohne Koagulatbildung überstehen.

Alle gemäß den folgenden Beispielen verwendeten Dispersionen waren ohne den erfundungsgemäßen Zusatz frostinstabil; sie waren nach einmaligem Ausfrieren koaguliert.

#### Beispiel 1

In 100 Gewichtsteilen einer sehr frostempfindlichen 50%igen Polyvinylacetatdispersion wurden 6 Gewichtsteile einer 10%igen Lösung eines teilacetylierten Polyvinylalkohols mit VZ. 200 mg KOH/g eingerührt. Die Dispersion war froststabil.

#### Beispiel 2

Der Zusatz von 0,5 Gewichtsprozent teilacetyliertem Polyvinylalkohol mit VZ. 200 mg KOH/g zu einer Polyvinylacetatdispersion (pH - 4,2) mit 11 Gewichtsprozent Dibutylphthalat ergab eine gute Froststabilität.

#### Beispiel 3

Zu der im Beispiel 2 verwendeten Dispersion wurde zugesetzt:

- a) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g
- b) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g und 2% Methanol

- c) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g und mit NaOH auf pH 6 eingestellt
- d) 0,5% teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 140 mg KOH/g, 2% Methanol und mit NaOH auf pH 6 eingestellt.

Während die Dispersion nach a) noch nicht froststabil war, hatten die Dispersionen b), c) und d) ausgezeichnete Stabilität.

#### Beispiel 4

Zu einer Mischpolymerisatdispersion (75% Vinylacetat, 25% Vinylaurat) wurden 1 Gewichtsprozent teilacetylierter Polyvinylalkohol mit VZ. 300 bzw. 1 Gewichtsprozent eines Vinylalkohol-Vinylchlorid-Mischpolymerisats (90 : 10) gegeben. In beiden Fällen wurden froststabile Dispersionen erhalten.

#### Beispiel 5

Zu einer Mischpolymerisatdispersion (80% Vinylacetat, 20% Acrylsäurebutylester) wurden 2 Gewichtsprozent Methanol und 3 Gewichtsprozent teilacetylierter Polyvinylalkohol (VZ. 399 mg KOH/g) gegeben. Die Dispersion war froststabil.

#### Beispiel 6

Aus 100 Gewichtsteilen einer Dispersion, die 43 Gewichtsprozent Polyvinylacetat und 11 Gewichtsprozent Weichmacher enthält, 30 Gewichtsteile Wasser und 54 Gewichtsteile Eisenoxydrot wurde eine Dispersionfarbe hergestellt. Nach Einröhren von 1 Gewichtsteil teilacetyliertem Polyvinylalkohol (VZ. 300) bzw. 1 Gewichtsteil desselben Produkts und 2 Gewichtsteilen Methanol erhält man eine froststabile Anstrichfarbe.

#### Beispiel 7

In einem Polymerisationsrührwerk mit Rückflußkühler werden 18 Gewichtsteile einer 10%igen Polyvinylalkohollösung (VZ. 140 mg KOH/g), 6 Gewichtsteile Wasser, 10 Gewichtsteile Vinylacetat, 0,6 Gewichtsteile Vinylaurat und 0,006 Gewichtsteile Wasserstoffperoxyd vorgelegt. Nach dem Aufheizen auf Rückflußtemperatur (65°C) setzt die Reaktion ein. Innerhalb von 2 Stunden werden weitere 20 Gewichtsteile Vinylacetat zugesetzt. Nach Beendigung des Zulaufs steigt die Temperatur rasch auf 75°C an; der Umsatz des Monomeren beträgt dann etwa 80%. Nun werden innerhalb einer halben Stunde weitere 6 Gewichtsteile der 10%igen Polyvinylalkohollösung und 0,004 Gewichtsteile Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Nach einer weiteren halben Stunde beträgt die Temperatur 90°C; der Ansatz wird gekühlt und 1,8 kg Weichmacher eingerührt. Die Dispersion ist froststabil. Wiederholt man den Ansatz mit der Abänderung, daß statt 18 Gewichtsteilen Polyvinylalkohollösung 24 Gewichtsteile vorgelegt werden und kein Zulauf dieser Lösung gegen Ende der Polymerisation erfolgt, so ist die weichgemachte Dispersion nicht froststabil.

#### Patentansprüche:

1. Wäßrige, gegebenenfalls Weichmacher enthaltende, froststabile Dispersionen aus Polymeraten oder Mischpolymeraten des Vinylacetats, gekennzeichnet durch einen

Gehalt von 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, an nach der Polymerisation oder nach mindestens 50%igem Umsatz des Monomeren zugesetztem kolloidal wasserlöslichem Polyvinylalkohol, der teilacetyleiert oder teilacetalisiert ist oder ein Versiegungsprodukt von Mischpolymerisaten eines Vinylesters mit hydrophoben, schwerverseifbaren Monomeren darstellt, wobei der Anteil an hydrophilen Vinylalkoholgruppen 30 bis 90% und der Anteil an hydrophoben Gruppen 70 bis 10% beträgt.

2. Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend als nach der Polymerisation oder nach mindestens 50%igem Umsatz des Monomeren zu-

gesetzten Polyvinylalkohol einen Polyvinylalkohol mit 15 bis 50% Vinylacetatgruppen (VZ. 100 bis 300 mg KOH/g).

3. Dispersionen nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen pH-Wert über 5, vorzugsweise zwischen 5 und 7.

4. Dispersionen nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt von 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, an einem wasserlöslichen Alkohol.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
USA.-Patentschrift Nr. 2 773 849;  
schwedische Patentschrift Nr. 124 873.

